

530877

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/033552 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 33/04, C08K 3/00, 5/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012893

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 8 日 (08.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-295819 2002 年 10 月 9 日 (09.10.2002) JP
特願 2002-335984
2002 年 11 月 20 日 (20.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目六番一号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 窪田 伊三男 (KUBOTA, Isao) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区

丸の内二丁目六番一号日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 梅津 清徳 (UMETSU, Kiyonori) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目六番一号日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 相村 義昭 (AIMURA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目六番一号日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 内田 幸男 (UCHIDA, Yukio); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目五番一〇号サニーポート芝一〇〇五内田特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACRYLIC RUBBER COMPOSITION AND CROSSLINKED OBJECT

(54) 発明の名称: アクリルゴム組成物および架橋物

(57) Abstract: An acrylic rubber composition which comprises: (A) 100 parts by weight of an acrylic rubber comprising 80 to 99.9 wt.% units of a monomer selected among acrylic ester monomers and (meth)acrylic ester monomers and 0.1 to 20 wt.% units of an α , β -ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer; (B) 5 to 200 parts by weight of synthetic silica; and (C) 0.05 to 20 parts by weight of a crosslinking agent. This rubber composition preferably further contains 5 to 200 parts by weight of aluminum silicate which has an Al_2O_3 content of 5 wt.% or higher and in which the sum of the SiO_2 content and the Al_2O_3 content is 60 wt.% or larger. This rubber composition has high storage stability and gives a crosslinked object excellent in resistance to thermal deterioration, resistance to compression set, and mechanical properties.

(57) 要約: (A) アクリル酸エステル単量体およびメタアクリル酸エステル単量体の中から選ばれた単量体の単位 80~99.9 重量%および α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位 0.1~20 重量%からなるアクリルゴム 100 重量部、(B) 合成シリカ 5~200 重量部、および (C) 架橋剤 0.05~20 重量部を含むアクリルゴム組成物。このゴム組成物は、好ましくは、さらに、 Al_2O_3 含有率が 5 重量%以上で、かつ、 SiO_2 含有率と Al_2O_3 含有率の合計が 60 重量%以上である珪酸アルミニウム 5~200 重量部を含む。このゴム組成物は貯蔵安定性が高く、その架橋物は、耐熱老化性、耐圧縮永久歪性および機械的特性に優る。



WO 2004/033552 A1

明細書

アクリルゴム組成物および架橋物

技術分野

本発明は、アクリルゴム組成物および架橋物に関し、さらに詳しくは、貯蔵安定性が高く、機械的特性、耐熱性および耐圧縮永久歪み特性に優れる架橋物を与えるアクリルゴム組成物、およびその架橋物に関する。

背景技術

アクリルゴムは、耐熱性、耐油性に優れているため、自動車関連の分野などで広く用いられている。しかし、最近ではシール材、ホース材、防振材、チューブ材、ベルト材またはブーツ材といった部材において、耐熱老化性および低圧縮永久歪み特性に一層優れたアクリルゴムが強く要望されるようになってきている。さらに、アクリルゴムには架橋前のゴム組成物の粘度が貯蔵時に上昇して加工し難くなるという貯蔵安定性の問題があり、その改善が要求されている。

また、アクリルゴムは上記長所を活かして着色して使用する用途に多用されるので、カーボンブラックに代えて白色充填剤（合成シリカなどの充填材、いわゆるホワイトカーボン）が使用されることが多い。ところが、白色充填剤はカーボンブラックに比して粒子の比表面積が小さいうえにゴム重合体との相互作用が小さいため架橋物の機械的特性を低下させる。このため、白色充填剤を配合したアクリルゴム架橋物の機械的特性の改善も求められている。

白色充填剤を配合したアクリルゴム架橋物の機械的特性を改善する試みとして、pHが6.5～8.5で比表面積が約150m²/g以上のシリカを使用することが提案された（特開平8-109302号公報、参照）。しかし、このアクリルゴム組成物の架橋物は圧縮永久歪みが必ずしも十分小さくない。

また、機械的特性および貯蔵安定性の改善を目的として、ハロゲン含有アクリルゴムにトリアジンチオール架橋剤、ジチオカルバミン酸誘導体、ハイドロタルサイト、芳香族カルボン酸などと共に、pH2～10の白色充填剤およびシランカップリング剤を配合するアクリルゴム組成物が開示された（特開平10-53684号公報、参照）。しかし、この組成物の貯蔵安定性は十分ではなく、また、圧縮永久ひずみが十分小さくはなかった。

発明の開示

本発明の目的は、貯蔵安定性が高く、機械的特性、耐熱老化性および耐圧縮永久歪み特性に優れる架橋物を与えるアクリルゴム組成物を提供することである。

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究した結果、カルボキシル基を架橋点にもつアクリルゴムに合成シリカを配合したアクリルゴム組成物によって上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいてさらに研究を進め、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、(A) アクリル酸エステル単量体およびメタアクリル酸エステル単量体の中から選ばれた少なくとも一種の単量体の単位 80～99.9 重量%および α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位 0.1～20 重量%を含んでなるアクリルゴム 100 重量部、(B) 合成シリカ 5～200 重量部、および (C) 架橋剤 0.05～20 重量部を含有してなるアクリルゴム組成物が提供される。

また、好ましい態様として、さらに、 Al_2O_3 の含有率が 5 重量%以上で、かつ、 SiO_2 の含有率と Al_2O_3 の含有率の合計が 60 重量%以上である珪酸アルミニウム 5～200 重量部を含んでなる上記アクリルゴム組成物が提供される。

別の好ましい態様として、合成シリカが湿式法シリカを焼成してなるシリカである上記アクリルゴム組成物が提供される。

さらに、本発明によれば、上記アクリルゴム組成物を架橋してなる架橋物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用するアクリルゴムは、アクリル酸エステル単量体およびメタアクリル酸エステル単量体の中から選ばれた少なくとも一種の単量体（以下、アクリル酸エステル単量体およびメタアクリル酸エステル単量体を併せて「(メタ)アクリル酸エステル単量体」と略称することがある。以下、(メタ)アクリル酸メチルなどの略称も同様。）の単位 80～99.9 重量%および α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位 0.1～20 重量%を含むゴムである。

アクリルゴムの主成分である(メタ)アクリル酸エステル単量体には、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、および(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体が含まれる。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、炭素数 1～8 のアルカノールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましく、その具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n-プロピル、(メタ)アクリル酸 n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、

(メタ) アクリル酸シクロヘキシルが挙げられる。これらの中でも(メタ) アクリル酸エチルおよび(メタ) アクリル酸 *n*-ブチルが好ましい。

(メタ) アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体としては、炭素数 2~8 のアルコキシアルキルアルコールと(メタ) アクリル酸とのエステルが好ましく、その具体例としては、(メタ) アクリル酸メトキシメチル、(メタ) アクリル酸エトキシメチル、(メタ) アクリル酸 2-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ブトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸 3-メトキシプロピル、(メタ) アクリル酸 4-メトキシブチルが挙げられる。これらの中でも(メタ) アクリル酸 2-エトキシエチルおよび(メタ) アクリル酸 2-メトキシエチルが好ましい。アクリル酸 2-エトキシエチルおよびアクリル酸 2-メトキシエチルは特に好ましい。

アクリルゴム中の(メタ) アクリル酸エステル単量体単位の含有量は、80~99.9重量%、好ましくは90~99.8重量%、より好ましくは95~99.5重量%である。(メタ) アクリル酸エステル単量体単位の含有量が少なすぎると、架橋物の耐候性、耐熱性および耐油性が低下するおそれがある。

(メタ) アクリル酸エステル単量体単位は、アクリル酸アルキルエステル単量体およびメタクリル酸アルキルエステル単量体の中から選ばれた少なくとも一種の単量体の単位 30~100重量%と、アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体およびメタクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体の中から選ばれた少なくとも一種の単量体の単位 70~0重量%からなることが好ましい。

本発明に用いるアクリルゴムは、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位の他に、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を含有する。該不飽和カルボン酸単量体単位中のカルボキシル基が、本発明のアクリルゴム組成物を架橋させる際の架橋点となる。重合反応により該単量体単位を形成する単量体としては、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸、および α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸とアルカノールとのモノエステルが挙げられる。

α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、通常、炭素数 3~12 のものが用いられ、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などが挙げられる。

α 、 β -不飽和ジカルボン酸としては、通常、炭素数 4~12 のものが用いられ、その具体例としては、フマル酸またはマレイン酸などのブテンジオン酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などが挙げられる。

α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸とアルカノールとのモノエステルとしては、通常、炭素数 3~11 の α 、 β -不飽和ジカルボン酸と炭素数 1~8 のアルカ

ノールとのモノエステルが用いられ、その具体例としては、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチルおよびマレイン酸モノブチルなどのブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル；フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシルおよびマレイン酸モノシクロヘキセニルなどの脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチルおよびイタコン酸モノブチルなどのイタコン酸モノエステル；フマル酸モノ-2-ヒドロキシエチル；などが挙げられる。なかでもブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステルおよび脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステルが好ましく、フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノシクロヘキシルおよびマレイン酸モノシクロヘキシルが特に好ましい。これらは1種を単独で、または2種以上を併せて使用することができる。

なお、上記単量体のうち、ジカルボン酸は、無水物として共重合されていてもよく、架橋の際に加水分解してカルボキシル基を生成すればよい。

アクリルゴム中の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位含有量は、0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%、より好ましくは0.5~5重量%である。該不飽和カルボン酸単量体単位の量が少なすぎると架橋物の架橋密度が不十分で良好な機械的特性が得られなかったり、成形品の表面肌が滑らかさに欠けたりするおそれがある。逆に、多すぎると架橋物の伸びが低下したり圧縮応力歪みが増大したりする可能性がある。

アクリルゴムには、所望により、カルボキシル基以外の架橋点を有する単量体が共重合されていてもよい。このような単量体としては、ハロゲン原子、エポキシ基または水酸基を有する単量体；およびジエン単量体；などが挙げられる。

ハロゲン原子含有単量体は、特に限定されないが、例えば、飽和ハロカルボン酸の不飽和アルコールエステル、(メタ)アクリル酸ハロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ハロアシロキシアリルエステル、(メタ)アクリル酸(ハロアセチルカルバモイルオキシ)アルキルエステル、ハロゲン含有不飽和エーテル、ハロゲン含有不飽和ケトン、ハロアルキル基含有芳香族ビニル化合物、ハロアルキル基含有不飽和アミド、ハロアシル基含有不飽和単量体などが挙げられる。

飽和ハロカルボン酸の不飽和アルコールエステルとしては、炭素数3~12の飽和ハロカルボン酸と炭素数2~6の不飽和アルカノールとのエステルが好ましく用いられ、その具体例としては、クロロ酢酸ビニル、2-クロロプロピオン酸ビニル、クロロ酢酸アリルなどが挙げられる。

(メタ) アクリル酸ハロアルキルエステルとしては、炭素数 4～12 のものが好ましく用いられ、その具体例としては、(メタ) アクリル酸クロロメチル、(メタ) アクリル酸 1-クロロエチル、(メタ) アクリル酸 2-クロロエチル、(メタ) アクリル酸 1, 2-ジクロロエチル、(メタ) アクリル酸 2-クロロプロピル、(メタ) アクリル酸 3-クロロプロピル、(メタ) アクリル酸 2, 3-ジクロロプロピルなどが挙げられる。

(メタ) アクリル酸 (ハロアシロキシ) アルキルエステルとしては、炭素数 6～12 のものが好ましく用いられ、その具体例としては、(メタ) アクリル酸 2-(クロロアセトキシ) エチル、(メタ) 2-(クロロアセトキシ) プロピルアクリル酸、(メタ) アクリル酸 3-(クロロアセトキシ) プロピル、(メタ) アクリル酸 3-(ヒドロキシクロロアセトキシ) プロピルなどが挙げられる。

(メタ) アクリル酸 (ハロアセチルカルバモイルオキシ) アルキルエステルとしては、炭素数 7～12 のものが好ましく用いられ、その具体例としては、(メタ) アクリル酸 2-(クロロアセチルカルバモイルオキシ) エチル、(メタ) アクリル酸 3-(クロロアセチルカルバモイルオキシ) プロピルなどが挙げられる。

ハロゲン含有不飽和エーテルとしては、炭素数 3～12 のものが好ましく用いられ、その具体例としては、クロロメチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、3-クロロプロピルビニルエーテル、2-クロロエチルアリルエーテル、3-クロロプロピルアリルエーテルなどが挙げられる。

ハロゲン含有不飽和ケトンとしては、炭素数 4～12 のものが好ましく用いられ、その具体例としては、2-クロロエチルビニルケトン、3-クロロプロピルビニルケトン、2-クロロエチルアリルケトンなどが挙げられる。

ハロアルキル基含有芳香族ビニル化合物としては、炭素数 7～12 のものが好ましく用いられ、その具体例としては、p-クロロメチルスチレン、p-クロロメチル- α -メチルスチレン、p-ビス(クロロメチル)スチレンなどが挙げられる。

ハロアルキル基含有不飽和アミドとしては、炭素数 4～12 のものが好ましく用いられ、その具体例としては、N-クロロメチル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

ハロアセチル基含有不飽和単量体としては、炭素数 4～12 のものが好ましく用いられ、その具体例としては、3-(ヒドロキシクロロアセトキシ) プロピルアリルエーテル、p-ビニルベンジルクロロ酢酸エステルなどが挙げられる。

エポキシ基含有単量体は、特に限定されないが、例えば、エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステルおよびエポキシ基含有(メタ)アリルエーテルなどを挙げることができる。エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、炭素数 6～12 の

ものが好ましく用いられ、その具体例としては、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリルグリシジリエーテルなどが、また、エポキシ基含有(メタ) アリルエーテルとしては炭素数6～12のものが好ましく用いられ、その具体例としては、アリルグリシジリエーテルなどが挙げられる。

水酸基含有単量体は、特に限定されないが、例えば、水酸基含有(メタ) アクリル酸エステル、水酸基含有(メタ) アクリルアミド、ビニルアルコールなどを挙げることができる。水酸基含有(メタ) アクリル酸エステルの具体例としては、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどを挙げるができる。水酸基含有(メタ) アクリルアミドの具体例としては、N-メチロール(メタ) アクリルアミドなどを挙げるができる。

ジエン単量体としては共役ジエン単量体および非共役ジエン単量体がある。共役ジエン単量体としては、炭素数4～16のものが好ましく用いられ、その具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、ピペリレンなどを挙げるができる。非共役ジエン単量体としては、炭素数4～16のものが好ましく用いられ、その具体例としては、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ) アクリル酸2-ジシクロペンタジエニルエチルなどを挙げることができる。

これらのカルボキシル基以外の架橋点を有する単量体の中では、ハロゲン原子含有単量体およびエポキシ基含有単量体が好ましい。カルボキシル基以外の架橋点を与える単量体は、1種を単独で、または2種以上を組合せて使用することができる。

アクリルゴム中のカルボキシル基以外の架橋点を与える単量体単位の量は、0～5重量%が好ましく、0～3重量%がより好ましい。

また、本発明に用いるアクリルゴムには、(メタ) アクリル酸エステル単量体、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体、必要に応じて用いられるカルボキシル基以外の架橋点を与える単量体の他に、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じてこれらと共重合可能な単量体が共重合されていてもよい。かかる単量体としては、芳香族ビニル単量体、 α , β -エチレン性不飽和二トリル単量体、アクリロイルオキシ基を2個以上有する単量体(多官能アクリル単量体)、および、その他のオレフィン系単量体などが挙げられる。かかる単量体単位のアクリルゴム中の量は、好ましくは0～49.9重量%、より好ましくは0～20重量%である。

共重合される単量体の具体例としては、芳香族ビニル単量体として、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。 α , β -エチレン性不飽和

ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどが例示される。多官能アクリル単量体としては、エチレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステル、プロピレングリコールの（メタ）アクリル酸ジエステルなどが挙げられる。その他のオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。これらの中でも、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体、とりわけ、アクリロニトリルおよびメタアクリロニトリルが好ましい。

本発明で使用するアクリルゴムのムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$ ）は、好ましくは $10 \sim 90$ 、より好ましくは $20 \sim 80$ 、特に好ましくは $30 \sim 70$ である。ムーニー粘度が小さすぎると成形加工性や架橋物の機械的特性が劣る場合があり、逆に、大きすぎると成形加工性が劣る場合がある。

本発明で使用するアクリルゴムは、（メタ）アクリル酸エステル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体、必要に応じて用いられるカルボキシ基以外の架橋点を与える単量体、および、必要に応じて用いられるこれらと共重合可能な単量体などの単量体混合物を、公知の方法によって重合することにより製造できる。重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法および溶液重合法のいずれも採用することができるが、重合反応の制御の容易性など、常圧下での乳化重合法が好ましい。

本発明のアクリルゴム組成物は、必須成分として、合成シリカを含む。合成シリカは、ゴム配合用の白色充填剤（いわゆるホワイトカーボン）として知られているものであり、湿式法で合成された含水ケイ酸と乾式法で合成された無水ケイ酸のいずれも使用できる。含水ケイ酸は沈降法シリカでもシリカゲルでもよく、無水ケイ酸は燃焼法によるシリカでも加熱法によるシリカでもよい。しかしながら、湿式法で合成されたものを焼成したものが特に好ましい。合成シリカとしては、シランカップリング剤などで表面を親油化処理したものを使用してもよい。

本発明で用いる合成シリカの平均粒径は、好ましくは $7 \sim 70 \text{ nm}$ 、より好ましくは、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ である。合成シリカのBET比表面積は、好ましくは $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $50 \sim 190 \text{ m}^2/\text{g}$ である。平均粒径が過度に小さいか、または比表面積が過度に大きいとゴム組成物の加工時の熔融粘度が高くなって成形品の表面が粗くなるおそれがあり、逆に、平均粒径が過度に大きいとか、または比表面積が過度に小さいと架橋物の引張強度が不十分になる可能性がある。

合成シリカのpHは、好ましくは9以下、より好ましくは $5.0 \sim 8.5$ である。ここでpHの測定は、JIS K 5101に規定される顔料のpH測定法に準じて、合成シリカ4重量%の水性懸濁液のpHを測定することにより求めることができる。

pHが過度に低いと架橋物の耐熱性や耐圧縮永久歪み特性が低下する恐れがあり、逆に過度に高いと混練中に架橋反応を起こす可能性がある。

合成シリカの使用量は、アクリルゴム100重量部に対して5～200重量部、好ましくは5～150重量部、より好ましくは10～100重量部である。合成シリカの使用量が過度に少ないと架橋物が機械的特性および耐熱老化性に劣るおそれがある。逆に、過度に多いとゴム組成物の熔融粘度が高くなって成形加工性に劣る可能性がある。

合成シリカのなかでも、湿式法で合成されたシリカを焼成したものが特に好ましい。湿式法シリカの焼成物（以下、単に「焼成シリカ」ということがある。）は、概して、湿式法で合成されたシリカをそのまま用いた場合と比較して、耐熱老化性および／または低圧縮歪み性に優れ、また、乾式法シリカまたはその焼成物と比較して、低圧縮歪み性に優れている。

湿式法シリカは含水ケイ酸とも呼ばれ、一般的にはケイ酸ナトリウムと鉍酸および塩類を水中で反応させて製造されるシリカである。湿式法シリカの一般的な特性は、一次粒子径15～100nm、平均粒子径（二次粒子含む）1～50 μ m、BET比表面積40～250m²/g、加熱減量4～7重量%で、表面シラノール基濃度5～10個/nm²、pH（4重量%懸濁水）5.5～9である。

焼成シリカは、通常、湿式法シリカを500～1,000℃で30～120分間、好ましくは600～950℃で30～90分間、より好ましくは700～900℃で30～60分間加熱して調製される。加熱温度が過度に低いと加熱効果が現れず、過度に高いと焼結して粗大化するおそれがある。また、加熱時間が過度に短いと加熱効果が現れず、過度に長くても特段の効果は無く、不経済である。

焼成シリカとしては、表面シラノール基濃度が3個/nm²以下のものが好ましく、2.5個/nm²以下のものがより好ましい。表面シラノール基濃度が過度に大きいとアクリルゴム架橋物の機械的特性が低下するおそれがある。焼成シリカは、表面シラノール基濃度が低く、アクリルゴムとの親和性が向上しているので、焼成シリカを配合した組成物ではアクリルゴムとの相互作用が大きく、そのため、その架橋物では本発明の効果が顕著に奏されることが考えられる。

また、焼成シリカの平均粒子径は1～10 μ mが好ましく、BET比表面積は20～200m²/gが好ましい。焼成シリカの平均粒子径が過度に小さいかまたはBET比表面積が過度に大きいとアクリルゴム組成物の粘度が高くなって成形性が低下するおそれがあり、逆に、平均粒子径が過度に大きいまたはBET比表面積が過度に小さいと焼成シリカの分散が不均一になってアクリルゴム架橋物の機械的特性が低下する可能性がある。

焼成シリカの加熱減量は2重量%以下であることが好ましい。加熱減量が過度に大きいと架橋物の圧縮永久ひずみが大きくなったり耐熱性が低下したりするおそれがある。

焼成シリカのpHは4.5～8が好ましい。pHが過度に低いと架橋速度が遅くなって架橋物の架橋密度が不十分になり、圧縮永久ひずみが大きくなったり耐熱老化性が低下したりするおそれがあり、逆に、pHが過度に高いと成形加工時にスコーチが起こる可能性がある。

焼成シリカは、ハンマーミル、ジェットミルなどで粉砕したものであってもよい。その場合、湿式法シリカを粉砕してから加熱したものでも、湿式法シリカを加熱してから粉砕したものでもよいが、粉砕してから加熱するほうが好ましい焼成シリカを調製し易い。

焼成シリカは、また、シランカップリング剤などの表面処理剤で表面処理したものでも使用可能である。

焼成シリカは、市販されており、その例としては、塩野義製薬社製のCarplex CS-5、同CS-7、同CS-8、同CS-701、同CS-801などが挙げられる。

架橋点としてカルボキシル基を有するアクリルゴムに合成シリカを配合してなる本発明アクリルゴム組成物には、さらに、特定の珪酸アルミニウムを配合することが好ましい。すなわち、 Al_2O_3 の含有率が5重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上で、かつ、 SiO_2 の含有率と Al_2O_3 の含有率の合計が60重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上である珪酸アルミニウムが配合されることが好ましい。

珪酸アルミニウム中の Al_2O_3 の含有率が少なすぎると、架橋物の機械的強度が十分でない傾向がみられる。また、 SiO_2 と Al_2O_3 の含有率の合計が少なすぎると、架橋物の耐圧縮永久ひずみ特性が十分に向上しないことがある。 SiO_2 の含有率と Al_2O_3 の含有率の比(重量)は、好ましくは18/1～1/1である。

合成シリカと、上記のような珪酸アルミニウムを併用することによって、貯蔵安定性、耐熱性、低圧縮永久ひずみ性および機械的強度をバランスよく一層向上させることができる。上記の特定の珪酸アルミニウム以外の珪酸アルミニウム、または、他の充填剤を用いた場合には、例えば、後記の実施例1、2と実施例3～5との比較から判るように、貯蔵安定性、耐熱性、低圧縮永久ひずみ性および機械的強度をバランスよく一層向上させることは困難である。

上記の特定の珪酸アルミニウム成分の具体例としては、カオリンクレー、焼成クレー、ロウ石、セリサイト、マイカ、ネフェリンシナイトなどが挙げられる。中で

もカオリンクレー、焼成クレーなどが好ましい。これらの珪酸アルミニウムは1種を単独で、または2種以上を組合わせて使用することができる。

珪酸アルミニウムは、平均粒径が、通常、0.1～10 μ m、好ましくは0.3～5 μ mであり、pH（JIS K 5101による）が、通常、3～10、好ましくは4～9である。また、珪酸アルミニウムの粒子形状は板状ないし薄片状であり、比重は2.6～2.8である。

上記珪酸アルミニウムの配合量は、アクリルゴム100重量部に対して5～200重量部、好ましくは5～150重量部、より好ましくは10～100重量部である。珪酸アルミニウム成分の配合量が過度に少ないと組成物の貯蔵安定性や耐熱性が低下することがある。また、珪酸アルミニウム成分の配合量が過度に多いと架橋物の機械的特性が低下する可能性がある。

本発明のアクリルゴム組成物は、架橋剤を含有する。架橋剤としては、カルボキシル基を架橋点とするゴムに対して通常用いられる架橋剤であれば限定なく使用することができるが、アミン化合物が好ましく、特に多価アミン化合物が好ましい。

多価アミン化合物としては、通常、炭素数4～30のものが用いられ、その例としては、脂肪族多価アミン化合物、芳香族多価アミン化合物などが挙げられ、グアニジン化合物のように非共役の窒素-炭素二重結合を有するものは含まれない。

脂肪族多価アミン化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミンなどが挙げられる。

芳香族多価アミン化合物の具体例としては、4, 4'-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニン、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどが挙げられる。

アクリルゴムに、 α , β -エチレン性不飽和単量体に加えて、カルボキシル基以外の架橋点を与える単量体、すなわち、ハロゲン原子、エポキシ基もしくは水酸基を有する単量体、またはジエン単量体などが共重合されている場合には、それぞれの架橋点に好適な架橋剤を組み合わせ用いることが好ましい。

アクリルゴムが架橋点としてハロゲン原子を有する場合は、架橋剤としてトリアジンチオール化合物または脂肪酸アルカリ金属塩を使用することが好ましい。トリアジンチオール化合物の具体例としては、トリアジンチオール(2, 4, 6-トリ

メルカプト-*s*-トリアジン) およびその誘導体が挙げられる。誘導体としては、トリアジンチオールチオール基の一部を炭素数1~8の二級または三級アミンに置換した化合物や、チオール基の水素を炭素数1~8の鎖状炭化水素基または環状炭化水素基に置換した化合物などが挙げられる。これらの中でもトリアジンチオールが好ましい。脂肪酸アルカリ金属塩の具体例としては、炭素数10~22の脂肪酸のアルカリ金属塩が例示され、なかでもステアリン酸ナトリウムおよびステアリン酸カリウムが好ましい。

アクリルゴムが架橋点としてハロゲン原子を有する場合は、上記架橋剤に加えて、脱離するハロゲン化水素を捕捉するための受酸剤をゴム組成物中に配合することが好ましい。受酸剤としては、周期律表第2族金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、亜リン酸塩；周期律表第14族金属の酸化物、塩基性炭酸塩、カルボン酸塩、塩基性亜リン酸塩、塩基性亜硫酸塩；ハイドロタルサイト類などが挙げられる。

周期律表第2族金属の化合物の具体例としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ケイ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸バリウムなどが例示される。周期律表第14族金属の化合物としては酸化錫、塩基性炭酸錫、カルボン酸錫、塩基性亜リン酸錫、塩基性亜硫酸錫などが例示される。受酸剤の使用量は、ハロゲン原子含有単量体の量に応じて適宜選定される。

アクリルゴムが架橋点としてエポキシ基を有する場合は、架橋剤として炭素数7~22の環状有機酸アンモニウム塩を加えることができ、または、カルボキシル基を有するアクリルゴムの架橋剤として挙げた上記の炭素数4~30の多価アミン化合物でエポキシ基架橋を兼ねることもできる。環状有機酸アンモニウム塩の具体例としては、安息香酸アンモニウム、イソシアヌル酸アンモニウムなどが挙げられる。

アクリルゴムが架橋点として水酸基を有する場合は、架橋剤として炭素数2~20のイソシアネート化合物、多価カルボン酸、または、アルコキシメチルメラミンを使用することが好ましい。イソシアネート化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどが挙げられる。多価カルボン酸としては、アジピン酸などが挙げられる。アルコキシメチルメラミンとしては、メトキシメチルメラミンなどが挙げられる。

アクリルゴムに、ジエン単量体が共重合されて、架橋点として二重結合をもつ場合、架橋剤として有機過酸化物を併用することができる。有機過酸化物の具体例としては、例えばジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1,1-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-

ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3, 1, 3-ジ (t-ブチルパーオキシジイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどが挙げられる。

架橋剤の配合量は、アクリルゴム100重量部に対し、0.05~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.2~7重量部、特に好ましくは0.3~5重量部である。架橋剤の配合量が少なすぎると架橋が不十分で架橋物の形状維持が困難になるおそれがあり、逆に、多すぎると架橋物が硬くなりすぎ、架橋ゴムとしての弾性が損なわれる可能性がある。

本発明のアクリルゴム組成物には、その他必要に応じてシランカップリング剤、架橋促進剤、老化防止剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤、補強剤などの添加剤を含有してもよい。

特に、シランカップリング剤は、合成シリカの表面にある親水性のシラノール基を疎水化して、合成シリカとアクリルゴムとの親和性を向上させる作用があるので配合することが好ましい。

シランカップリング剤は、特に限定されず、例えば、アミノ基含有シランカップリング剤、エポキシ基含有シランカップリング剤、(メタ) アクリロキシ基含有シランカップリング剤、メルカプト基含有シランカップリング剤、ビニル基含有シランカップリング剤などが挙げられる。

アミノ基含有シランカップリング剤の具体例としては、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。エポキシ基含有シランカップリング剤の具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。(メタ) アクリロキシ基含有シランカップリング剤の具体例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリス(β -メトキシエトキシ) シランなどが挙げられる。メルカプト基含有シランカップリング剤の具体例としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトヘキサメチルジシラザンなどが挙げられる。ビニル基含有シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ) シラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシランなどが挙げられる。

なかでもアミノ基含有シランカップリング剤およびエポキシ基含有シランカップリング剤が好ましい。これらのシランカップリング剤は、1種を単独で、または2種以上を組合せて使用することができる。

シランカップリング剤の配合量は、アクリルゴム100重量部に対して、通常、0.1～10重量部、好ましくは0.1～8重量部である。多すぎると、架橋ゴムの常態物性が低下して、ゴム弾性が損なわれるおそれがある。

架橋促進剤に限定はないが、特に前記多価アミン化合物架橋剤と組み合わせて用いることができる架橋促進剤として、水中25℃での塩基解離定数が $10^{-12} \sim 10^{-6}$ であるものが好ましく、例えばグアニジン化合物、イミダゾール化合物、第四級オニウム塩、多価第三級アミン化合物、第三級ホスフィン化合物、弱酸のアルカリ金属塩などが挙げられる。

グアニジン化合物の具体例としては、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジンなどが挙げられる。イミダゾール化合物の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。第四級オニウム塩の具体例としては、テトラ*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリ*n*-ブチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。多価第三級アミン化合物の具体例としては、トリエチレンジアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7などが挙げられる。第三級ホスフィン化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィンなどが挙げられる。弱酸のアルカリ金属塩としては、ナトリウムまたはカリウムのリン酸塩、炭酸塩などの無機弱酸塩あるいはステアリン酸塩、ラウリン酸塩などの有機弱酸塩が挙げられる。

アクリルゴムに、 α , β -エチレン性不飽和単量体に加えて、ハロゲン原子、エポキシ基もしくは水酸基を有する単量体、またはジエン単量体のような、カルボキシル基以外の架橋点を有する単量体が共重合されている場合には、それぞれの架橋剤とともに適当な架橋促進剤を併用することが好ましい。

アクリルゴムが、架橋点として、カルボキシル基に加えてハロゲン原子を有し、かつ、架橋剤としてトリアジンチオール化合物を用いる場合、好ましい架橋促進剤として炭素数2～12のジチオカルバミン酸化合物、炭素数2～30のチウラムスルフィドなどを挙げることができる。

ジチオカルバミン酸化合物の具体例としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸カドミウム、ジメチルジチオカルバミン酸鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ビスマス、ジメチルジチオカルバミン酸鉄、ジメチルジチオカルバミン酸テルル、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-*n*-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-*n*-ヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、

ジ-*n*-オクチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-*n*-デシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-*n*-ドデシルジチオカルバミン酸亜鉛、メチルベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、メチルシクロヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジシクロヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。

チウラムスルフィドの具体例としては、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどが挙げられる。

また、アクリルゴムが、架橋点としてカルボキシル基に加えてハロゲン原子を有し、かつ、架橋剤として脂肪酸アルカリ金属塩を用いる場合は、硫黄またはトリアジンチオール化合物を併用することが好ましい。

アクリルゴムが架橋点としてカルボキシル基に加えてエポキシ基を有し、かつ、架橋剤として前記多価アミン化合物架橋剤を用いる場合は、架橋点としてカルボキシル基のみを有し、架橋剤として前記多価アミン化合物架橋剤を用いる場合と同様に、架橋促進剤として、水中、25℃での塩基解離定数が $10^{-12} \sim 10^{-6}$ であるものが好ましく用いられる。

アクリルゴム(A)が架橋点としてカルボキシル基に加えて水酸基を有し、かつ、架橋剤としてイソシアネート化合物を用いる場合、好ましい架橋促進剤として上記グアニジン化合物、四級オニウム塩、三級アミン化合物、三級ホスフィン化合物などが用いられる。

四級オニウム塩は、一般式 $(R^1R^2R^3R^4N)^+X^-$ または $(R^1R^2R^3R^4P)^+X^-$ で示される化合物である。ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素数1~25のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基もしくはポリオキシアルキレン基、または、 $R^1 \sim R^4$ の内の3個以下が複素環である。また、 X^- は Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 $RCOO^-$ 、 $ROSO_2^-$ または CO_3^- を表す。ここで、 R は炭素数1~18のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基を表わす。

四級オニウム塩の具体例としては、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロマイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、*n*-ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルベンジルアンモニウムブロマイド、セチルピリジウムブロマイド、セチルピリジウムサルフェート、テトラエチルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアンモニウムベンゾエート、5-ベンジル-1,5-ジアザピシ

クロ〔4. 3. 0〕-5-ノネニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩；テトラフェニルホスフォニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスフォニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスフォニウムプロライド、トリフェニルメトキシメチルホスフォニウムクロライド、トリフェニルメチルカルボニルメチルホスフォニウムクロライド、トリオクチルベンジルホスフォニウムクロライドなどの四級ホスフォニウム塩が挙げられる。

三級アミン化合物の具体例としては、トリエチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジエチルラウリルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレントトラミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデセン-7、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、ピロール、ジメチルピペラジンなどが挙げられる。

三級ホスフィン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリ（メチルフェニル）ホスフィンなどが例示される。

アクリルゴムが、架橋点としてカルボキシル基に加えて二重結合を有し、架橋剤に有機過酸化物を用いる場合は、架橋促進剤としてビスマレイミド化合物を使用することが好ましい。

ビスマレイミド化合物の具体例としては、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレン（1-メチル）ビスマレイミド、N, N'-2, 7-ナフテンビスマレイミド、N, N'-m-ナフテンビスマレイミド、N, N'-m-フェニレン-4-メチルビスマレイミド、N, N'-m-フェニレン（4-エチル）ビスマレイミドなどが挙げられ、N, N'-m-フェニレンビスマレイミドが好ましい。

架橋促進剤の使用量は、アクリルゴム100重量部あたり、通常、0. 1~20重量部、好ましくは0. 2~15重量部、より好ましくは0. 3~10重量部である。架橋促進剤が多すぎると、架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、架橋物表面への架橋促進剤のブルームが生じたり、架橋物が硬くなりすぎたりするおそれがある。逆に、架橋促進剤が少なすぎると、架橋物の引張強度が著しく低下したり、熱負荷後の伸びや引張強度の変化が大きすぎたりする可能性がある。

本発明のアクリルゴム組成物には、必要に応じて、アクリルゴム以外のゴム、エラストマー、樹脂などをさらに配合してもよい。例えば、天然ゴム、上記アクリルゴム以外のアクリルゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどのゴム；オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラス

トマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマーなどのエラストマー；ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂などの樹脂；などを配合することができる。

本発明のアクリルゴム組成物を調製するには、ロール混合、バンバリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの適宜の混合方法が採用できる。配合手順は特に限定されないが、先ず、熱による反応や分解を起こしにくい成分を十分に混ぜ合わせた後、熱による反応や分解を起こしやすい成分、例えば架橋剤、架橋促進剤などを、反応や分解を起こさない温度で短時間に混合する手順を採ることが好ましい。

本発明のアクリルゴム組成物は、押出成形、型物成形（射出成形、トランスファー成形、圧縮成形など）などの成形法により成形される。

押出成形には、ゴムの加工に一般的に採用されている押出成形法を用いることができる。すなわち、ロール混合などで調製したアクリルゴム組成物を、押出機のホッパからフィードしてスクリュウに巻き込ませ、バレルからの加熱により軟化させつつヘッド部に送り、ヘッド部に設置した所定形状のダイスに通すことにより、目的の断面形状を有する長尺の押出成形品（板、棒、パイプ、ホース、異形品など）を得る。バレル温度は、通常、50～120℃、好ましくは60～100℃である。ヘッド温度は、通常、60～130℃、好ましくは60～110℃であり、ダイス温度は、通常、70～130℃、好ましくは80～100℃である。

型物成形は、製品1個分のまたは数個分の形状をした金型のキャビティにアクリルゴム組成物を充填して賦形し、金型を、通常、130～220℃、好ましくは140℃～200℃に加熱することにより架橋（一次架橋）させ、必要によりさらに、オープン、熱風、蒸気などで上記温度に1～48時間加熱して架橋（二次架橋）させる。

【実施例】

以下に実施例、比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。これらの例中の「部」および「%」は、特に断わりのない限り重量基準である。

各種物性は、下記方法により測定した。

（1）シリカの平均粒子径

コールターカウンターにより、粒子径を横軸とする累積粒径分布曲線を得、これより累積50%に相当する粒子径を求め、平均粒子径とする。単位は μm 。

（2）シリカの表面シラノール基濃度

全自動水蒸気吸着測定装置（BELSORP18、日本ベル社製）を用いて容量法によりシリカの水蒸気吸着量を25℃で5点以上測定する。吸着相対圧（ $X=P/P_0$ ）

P_0) と吸着量 (V) との関係から下式 (BET式) により水の単分子層吸着量 (V_m) を最小自乗法で計算して求める。

$$\text{BET式: } X / [V(1-X)] = 1/V_m C + [X(C-1)] / V_m C$$

P : 吸着平衡時の水蒸気圧

P_0 : 26℃における水の飽和蒸気圧

C : 定数

V, V_0 : 標準状態における水蒸気の単位重量当たり容量 (cm^3 / g)

一方、全自動窒素吸着測定装置 (BELSORP 28、日本ベル社製) を用いて液体窒素温度における窒素の吸着測定から BET式により求めた比表面積 (S_{N_2}) と前記 V_m とから表面シラノール基濃度を下式で求める。

$$\text{表面シラノール基濃度 (個/nm}^2\text{)} = 26.9 \times V_m / S_{N_2}$$

(3) 貯蔵安定性

アクリルゴム組成物の貯蔵安定性は、ASTM D5289に従ってロータレス加硫試験機 (ムーピングダイレオメータMDR2000P、アルファテクノロジー社製) を使用して、まず、混練直後の未架橋組成物の架橋特性 (最低トルク) を温度180℃で測定する。次に、温度40℃、相対湿度80%の環境下に7日間放置した未架橋組成物の架橋特性 (最低トルク) を温度180℃で測定し、混練直後と放置後との最低トルクの差を求める。差の値が0に近いほど、貯蔵安定性に優れる。

(4) 機械的特性および耐熱老化性

アクリルゴム組成物を温度170℃、20分間のプレスによって成形、架橋し、縦15cm、横15cm、高さ2mmの成形品を得、さらに温度170℃のオープン内に4時間放置して二次架橋して作成したシートを用い、所定の形状に打ち抜いた試験片を用いて以下の測定を行う。

まず、JIS K6251の引張試験に従って引張強度および破断伸び (伸び) を、また、JIS K6253の硬さ試験に従って硬さをそれぞれ測定する。次いで、JIS K6257に従い、温度175℃の環境下で336時間置いて空気加熱による熱老化を行い、再度伸びおよび硬度を測定し、熱老化試料の測定値とする。熱老化試料の測定値と常態試料 (空気加熱老化前) の測定値とを対比し、引張強度および伸びでは変化率 (百分率) を、硬さでは変化量 (差) を求める。これらの数値が0に近いほど耐熱性に優れる。

(5) 圧縮永久歪み率

アクリルゴム組成物を170℃、20分間のプレスによって成形、架橋して直径29mm、高さ12.5mmの円柱型試験片を作製し、さらに温度170℃で4時間放置して二次架橋する。JIS K6262に従い、上記試験片を25%圧縮させた

まま、温度 175℃ の環境下に 70 時間置いた後、圧縮を解放して圧縮永久歪み率を測定する。

アクリルゴム製造例 1

温度計、攪拌装置を備えた重合反応器に、水 200 部、ラウリル硫酸ナトリウム 3 部およびアクリル酸エチル 50 部、アクリル酸 n-ブチル 34 部、アクリル酸 2-メトキシエチル 14 %、フマル酸モノブチル 2 部を仕込み、減圧による脱気および窒素置換をくり返して酸素を十分除去した後、クメンハイドロパーオキシド 0.005 部およびナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.002 部を加えて常圧下、温度 20℃ で乳化重合を開始し、重合転化率が 95 % に達するまで反応を継続した。得られた乳化重合液を塩化カルシウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥してアクリルゴム a を得た。

アクリルゴム a の組成は、アクリル酸エチル単量体単位 50 %、アクリル酸 n-ブチル単量体単位 34 %、アクリル酸 2-メトキシエチル単量体単位 14 %、フマル酸モノブチル単量体単位 2 % であり、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100℃) は 35 であった。

アクリルゴム製造例 2

アクリルゴム製造例 1 において、反応器に仕込むアクリル酸エチルの量を 50 部から 48 部に、マレイン酸モノ n-ブチル 2 部をフマル酸モノ n-ブチル 4 部に変更する他はアクリルゴム製造例 1 と同様に行ってアクリルゴム b を得た。

アクリルゴム b の組成はアクリル酸エチル単量体単位 48 %、アクリル酸 n-ブチル単量体単位 34 %、アクリル酸 2-メトキシエチル単量体単位 14 %、フマル酸モノ n-ブチル単量体単位 4 % であり、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100℃) は 35 であった。

アクリルゴム比較製造例 1

アクリルゴム製造例 1 において、反応器に仕込むアクリル酸 n-ブチルの量を 34 部から 28 部に、アクリル酸 2-メトキシエチルの量を 14 部から 20 部に、フマル酸モノブチル 2 部をクロロ酢酸ビニル 2 部に変更する他はアクリルゴム製造例 1 と同様に行ってアクリルゴム c を得た。

アクリルゴム c の組成はアクリル酸エチル単量体単位 50 %、アクリル酸 n-ブチル単量体単位 28.5 %、アクリル酸 2-メトキシエチル単量体単位 20 %、クロロ酢酸ビニル単量体単位 1.5 % であり、ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100℃) は 50 であった。

実施例 1

アクリルゴム a を 100 部、合成シリカ 1 (Nipsil ER、日本シリカ社製、

湿式シリカ、平均粒径 32 nm、BET 比表面積 90 m²/g、pH 7.8) を 30 部、(C) 成分の珪酸アルミニウム 1 を 40 部、ステアリン酸 (軟化剤) を 3 部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 1 部、オクタデシルアミン (加工助剤) を 0.5 部および 4,4'-ビス (α , α -ジメチルベンジル) ジフェニルアミン (ノクラック CD、大内新興社製、老化防止剤) を 2 部バンパリーに入れて 50℃ で混練し、その後、ヘキサメチレンジアミンカーバメート (架橋剤) 0.6 部および 1,3-ジ- α -トリルグアニジン (架橋促進剤) 2 部を加えて 40℃ にてオープンロールで混練してアクリルゴム組成物を調製した。

得られたアクリルゴム組成物を用いて、貯蔵安定性、機械的特性 (引張強度、伸び、硬さ)、耐熱性 (伸び変化率、硬さ変化量) および圧縮永久歪み率を試験した。結果を表 1 に示す。

実施例 2 ~ 5

合成シリカ、珪酸アルミニウムまたはそれらの代替物として、表 1 に示す成分を、表 1 に示す量用いたこと以外は実施例 1 と同様に操作を行いアクリルゴム組成物を調製した。

得られた各々のアクリルゴム組成物を用いて、貯蔵安定性、機械的特性 (引張強度、伸び、硬さ)、耐熱性 (伸び変化率、硬さ変化量) および圧縮永久歪み率を試験した。結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 において、アクリルゴム a に代えてアクリルゴム b を、ヘキサメチレンジアミンカーバメート (架橋剤) 0.6 部に代えて 2,4,6-トリメルカプト- α -トリアジン 0.5 部を、また、1,3-ジ- α -トリルグアニジン (架橋促進剤) 2 部に代えてジブチルジチオカルパミン酸亜鉛 1.5 部を用いた他は実施例 1 と同様に行ってアクリルゴム組成物を調製した。

得られたアクリルゴム組成物を用いて、貯蔵安定性、機械的特性 (引張強度、伸び、硬さ)、耐熱性 (伸び変化率、硬さ変化量) および圧縮永久歪み率を試験した。結果を表 1 に示す。

表 1

組 成 物 配 合 (部)		実 施 例							比較例
		1	2	3	4	5	6	7	
A	アクリルゴムa	100	100	100	100	100	100	100	—
A	アクリルゴムc	—	—	—	—	—	—	—	100
B	合成シリカ1	30	—	30	30	30	30	30	30
B	合成シリカ2	—	30	—	—	—	—	—	—
	珪酸アルミニウム1	40	—	—	—	—	—	—	40
	珪酸アルミニウム2	—	40	—	—	—	—	—	—
	炭酸カルシウム	—	—	50	—	—	—	—	—
	メタ珪酸カルシウム	—	—	—	50	—	—	—	—
	グラファイト	—	—	—	—	50	—	—	—
C	ヘキサメチレンジアミンカーバメート	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	—
C	2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン	—	—	—	—	—	—	—	0.5
	貯蔵安定性 最低トルク変化 (dN・m)	0	0	0	0	0	0	0	12
	引張強度 (MPa)	9.1	10.8	9.4	5.8	5.9	5.9	5.9	15.2
	機械的 特性、 伸び	315	200	385	300	280	280	235	235
	硬さ (JIS A)	56	59	51	55	62	62	64	64
	伸び変化率 (%)	-41	-28	-51	-27	-36	-36	-36	0
耐熱 老化性	硬さ変化量 (ポイント)	2	5	15	1	1	1	1	6
圧縮永久歪み率	(%)	29	21	35	30	30	30	34	34

- 注 *1 : Nipsil ER、日本シリカ社製、湿式シリカ、平均粒径32 nm、BET比表面積90 m²/g、pH7.8。
- *2 : Ultrasil 7006 GR、デグサ社製、湿式シリカ、平均粒径800 nm、BET比表面積127 m²/g、pH6.5。
- *3 : SiO₂含有率49.1%、Al₂O₃含有率44.3%、合計82.9%、平均粒径800 nm。
- *4 : SiO₂含有率45%、Al₂O₃含有率38%、合計83%、平均粒径0.3 μm、pH4.5、BET比表面積24 m²/g、該珪酸アルミニウムに対して1重量%重量のN-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランで表面が処理されたもの。
- *5 : SiO₂含有率0.1%、Al₂O₃含有率0.3%、合計0.4%、平均粒径0.04 μm、pH8.8。
- *6 : SiO₂含有率50.9%、Al₂O₃含有率0.3%、合計51.2%、pH9.5。
- *7 : SiO₂含有率0.3%、Al₂O₃含有率0.1%、合計0.4%、平均粒径23 μm。

表1に示すように、本発明のアクリルゴム組成物は、優れた貯蔵安定性を示し、良好な機械的特性、耐熱性および耐圧縮永久歪み特性を有する架橋物を与える（実施例1～5）。特に、SiO₂の含有率とAl₂O₃の含有率の合計が60重量%以上で、かつ、Al₂O₃の含有率が5重量%以上である珪酸アルミニウムを配合したアクリルゴム組成物は優れた貯蔵安定性を示し、その架橋物は、良好な耐熱老化性ととも、優れた機械的特性および耐圧縮永久歪み特性を有する（実施例1、2）。なお、実施例3～5に用いた充填剤は、珪酸アルミニウム以外のものであるか、または、SiO₂含有率とAl₂O₃含有率の合計が60重量%未満の珪酸アルミニウムである。

アクリルゴムの架橋点をカルボキシル基ではなく、塩素としたアクリルゴムcを用いた組成物は、貯蔵安定性が著しく低い（比較例1）。

実施例6

アクリルゴムaを100部、焼成シリカ1（Carplex CS-5、湿式シリカを800℃で40分間焼成したシリカ、塩野義製薬社製、表面シラノール基濃度約2個/nm²、平均粒子径2.3 μm、BET比表面積154 m²/g、加熱減量1.1%、pH5.7）を50部、ステアリン酸（軟化剤）を2部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを1部、オクタデシルアミン（加工助剤）を0.5部および4,4'-ビス（α,α-ジメチルベンジル）ジフェニルアミン（ノクラック

CD、大内新興社製、老化防止剤)を2部バンパリーに入れて50℃で混練し、その後、ヘキサメチレンジアミンカーバメート(架橋剤)0.6部および1,3-ジオートリルグアニジン(架橋促進剤)2部を加えて40℃にてオープンロールで混練してアクリルゴム組成物を調製した。

得られたアクリルゴム組成物を用いて、耐熱老化性(引張強度および伸びの変化率、硬さの変化量)および圧縮永久歪み率を測定した。結果を表2に示す。

実施例7、8

表2に示す成分および量を用いて実施例6と同様に行ってアクリルゴム組成物を調製した。

得られた各々のアクリルゴム組成物を用いて、耐熱性(引張強度および伸びの変化率、硬さの変化量)および圧縮永久歪み率を測定した。結果を表2に示す。

表 2

			実 施 例		
			6	7	8
組 成 物 (部)	A	アクリルゴムa	100	—	100
	A	アクリルゴムb	—	100	—
	B	焼成シリカ1 * 1	50	—	—
	B	焼成シリカ2 * 2	—	50	—
	B	乾式法シリカ * 3	—	—	50
	C	ヘキサメチレンジアミンカーバメート	0.6	0.6	0.6
	C	2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン	—	—	—
試 験 結 果	耐熱 老化性	引張強度 (%)	-39	-39	-16
		伸び変化率 (%)	-45	-48	-56
		硬さ変化量 (ポイント)	9	9	17
	圧縮永久歪み率 (%)		21	18	39

注 * 1 : Carplex CS-5、湿式シリカを800℃で40分間焼成したシリカ、塩野義製薬社製、表面シラノール基濃度約2個/nm²、平均粒子径2.3μm、BET比表面積154m²/g、加熱減量1.1%、pH5.7。

* 2 : Carplex CS-7、塩野義製薬社製、湿式シリカを850℃で50分間焼成したシリカ、表面シラノール基濃度約2個/nm²、平均粒子径3μm、BET比表面積133m²/g、加熱減量0.9%、pH6.9。

* 3 : Aerosil R972、日本アエロジル社製、乾式法シリカ、表面シラノール基濃度約 3.5 個/nm²、平均粒子径約 16 μm、BET 比表面積 120 m²/g、加熱減量 0.4%、pH 3.8。

表 2 に示すように、本発明のアクリルゴム組成物は、良好な耐熱老化性、耐圧縮永久歪性および機械的性質を有する架橋物を与える（実施例 6～8）。特に、シリカとして焼成シリカを用いたアクリルゴム組成物の架橋物は、耐圧縮永久歪性および耐熱老化性が一層良好である（実施例 6、7）。

産業上の利用可能性

本発明のアクリルゴム組成物は、貯蔵安定性が高く、また、耐熱老化性、耐圧縮永久歪性、および、引張強度などの機械的特性に優れる架橋物を与える。従って、本発明の架橋物は、これらの特性を活かして、例えば自動車などの輸送機械、一般機器、電気機器などの幅広い分野において、Ｏーリング、ガスケット、オイルシール、ベアリングシールなどのシール材；緩衝材、防振材；電線被覆材；工業用ベルト類；チューブ・ホース類；シート類；などとして有用である。

請求の範囲

1. (A) アクリル酸エステル単量体およびメタクリル酸エステル単量体の中から選ばれた少なくとも一種の単量体の単位 80～99.9 重量%および α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位 0.1～20 重量%からなるアクリルゴム 100 重量部、(B) 合成シリカ 5～200 重量部、および (C) 架橋剤 0.05～20 重量部を含有してなるアクリルゴム組成物。

2. アクリル酸エステル単量体の単位が、アクリル酸と炭素数 1～8 のアルカノールとのエステルの中から選ばれた少なくとも一種の単量体の単位 30～100 重量%と、アクリル酸と炭素数 2～8 のアルコキシアルキルアルコールとのエステルの中から選ばれた少なくとも一種の単量体の単位 70～0 重量%からなり、また、メタクリル酸エステル単量体の単位が、メタクリル酸と炭素数 1～8 のアルカノールとのエステルの中から選ばれた少なくとも一種の単量体の単位 30～100 重量%と、メタクリル酸と炭素数 2～8 のアルコキシアルキルアルコールとのエステルの中から選ばれた少なくとも一種の単量体の単位 70～0 重量%からなる請求の範囲 1 に記載のアクリルゴム組成物。

3. α , β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体が、炭素数 3～12 の α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、炭素数 4～12 の α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸およびその無水物、ならびに、炭素数 3～11 の α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数 1～8 のアルカノールとのモノエステルの中から選ばれる単量体である請求の範囲 1 または 2 に記載のアクリルゴム組成物。

4. 合成シリカが、平均粒径 7～70 nm および BET 比表面積 200 m²/g 以下を有する請求の範囲 1～3 のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

5. 合成シリカが、pH 9 以下を有する請求の範囲 1～3 のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

6. 合成シリカが、湿式法で合成されたシリカの焼成物である請求の範囲 1 または 2 に記載のアクリルゴム組成物。

7. 該シリカ焼成物は、湿式法で合成されたシリカを 500～1,000℃で 30～120 分間加熱して調製したものである請求の範囲 6 に記載のアクリルゴム組成物。

8. 該シリカ焼成物は、表面シラノール基濃度が 3 個/nm² 以下である請求の範囲 6 または 7 に記載のアクリルゴム組成物。

9. 該シリカ焼成物は、平均粒子径 1～10 μ m、BET 比表面積 20～200 m²/g を有する請求の範囲 6～8 のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

10. 該シリカ焼成物は、加熱減量が2重量%以下である請求の範囲6～9のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

11. 該シリカ焼成物は、pH9以下を有する請求の範囲6～10のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

12. さらに、 Al_2O_3 の含有率が5重量%以上で、かつ、 SiO_2 の含有率と Al_2O_3 の含有率の合計が60重量%以上である珪酸アルミニウムを、アクリルゴム100重量部に対し、5～200重量部含む請求の範囲1～11のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

13. 該珪酸アルミニウムは、 SiO_2 の含有率と Al_2O_3 の含有率との比(重量)が18/1～1/1である請求の範囲12に記載のアクリルゴム組成物。

14. 架橋剤が多価アミン化合物である請求の範囲1～13のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

15. さらに、水中、25℃での塩基解離定数が 10^{-12} ～ 10^6 である架橋促進剤を、アクリルゴム100重量部に対し、0.1～20重量部含む請求の範囲14に記載のアクリルゴム組成物。

16. さらに、シランカップリング剤を、アクリルゴム100重量部に対し、0.1～10重量部含む請求の範囲1～15のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

17. 請求の範囲1～16のいずれかに記載のアクリルゴム組成物を架橋してなる架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L33/04, C08K3/00, C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L33/04-C08L33/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-198249 A (NOK Kabushiki Kaisha), 17 July, 1992 (17.07.92), Full text (Family: none)	1-11, 17 12-16
X Y	JP 4-126738 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 27 April, 1992 (27.04.92), Full text (Family: none)	1-11, 14, 17 12, 13, 15, 16
X Y	JP 3-229747 A (Toa Paint Kabushiki Kaisha), 11 October, 1991 (11.10.91), Full text (Family: none)	1-11, 17 12-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2003 (13.11.03).Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12893

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-279365 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99), Full text (Family: none)	1-11, 17 12-16
X Y	JP 10-53684 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 24 February, 1998 (24.02.98), Full text & EP 811659 A2 & US 5965640 A	1-11, 16, 17 12-16
X Y	JP 8-109302 A (Nippon Mektron, Ltd.), 30 April, 1996 (30.04.96), Full text (Family: none)	1-11, 17 12-16
Y	JP 10-87943 A (JSR Corp.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	12, 13
Y	JP 10-231386 A (Daikin Industries, Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98), Claims; Par. No. [0020] (Family: none)	12, 13
Y	JP 11-158331 A (Kaneka Corp.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	12, 13
Y	JP 2001-316554 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 November, 2001 (16.11.01), Claims; Par. Nos. [0027] to [0029] (Family: none)	14, 15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C08L33/04, C08K3/00, C08K5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C08L33/04-C08L33/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 4-198249 A (エヌオーケー株式会社) 1992. 07. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-11, 17 12-16
X Y	J P 4-126738 A (日本合成ゴム株式会社) 1992. 04. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-11, 14, 17 12, 13, 15, 16
X Y	J P 3-229747 A (東亜ペイント株式会社) 1991. 10. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-11, 17 12-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 03

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

關 政立

4 J

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-279365 A (日本ゼオン株式会社) 1999. 10. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-11, 17 12-16
X Y	JP 10-53684 A (日本合成ゴム株式会社) 1998. 02. 24, 全文 & EP 811659 A2 & US 5965640 A	1-11, 16, 17 12-16
X Y	JP 8-109302 A (日本メクトロン株式会社) 1996. 04. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-11, 17 12-16
Y	JP 10-87943 A (ジェイエスアール株式会社) 1998. 04. 07, 特許請求の範囲, 【0022】 (ファミリーなし)	12, 13
Y	JP 10-231386 A (ダイキン工業株式会社) 1998. 09. 02, 特許請求の範囲, 【0020】 (ファミリーなし)	12, 13
Y	JP 11-158331 A (鐘淵化学工業株式会社) 1999. 06. 15, 特許請求の範囲, 【0021】 (ファミリーなし)	12, 13
Y	JP 2001-316554 A (日本ゼオン株式会社) 2001. 11. 16, 特許請求の範囲, 【0027】 - 【0029】 (ファミリーなし)	14, 15